

Diss. ETH No. 22347

**CONTROL OF ELECTRIC POLARISATION  
BY MAGNETIC FIELDS IN  
SPIN-SPIRAL MULTIFERROICS**

A thesis submitted to attain the degree of  
DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH  
(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by  
NAËMI RICCARDA LEO

Dipl.-Phys., Universität Bonn

born on 17.05.1985,  
citizen of Germany

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Manfred Fiebig  
Prof. Dr. Nicola Spaldin  
Dr. Michel Kenzelmann

2014

# Abstract

Strongly correlated electron systems exhibit a vast variety of fascinating phenomena, such as superconductivity, giant magneto-resistance, topological excitations, and magnetoelectric coupling. Such interactions are typically induced by symmetry-breaking phase transitions, as for example in the case of multiferroic materials, where the simultaneous violation of space and time reversal symmetry gives rise to both electric and magnetic long-range order.

Despite the tremendous progress in the understanding of the complex correlations between spin and charge order, few studies elucidate the behaviour of multiferroic materials on mesoscopic length scales; and little is known about the specific role of electric and magnetic domains for the field-dependent behaviour.

The focus of this thesis lies on spin-spiral ferroelectrics, which offer the most pronounced magnetoelectric couplings. So far, however, their actual manifestations on the level of domains has not been systematically investigated yet.

Here, three different kinds of magnetic-field control of ferroelectric properties – accessing magnitude, orientation, and sign of the spin-induced polarisation – are exemplary investigated with optical second harmonic generation. This symmetry-sensitive technique allows the investigation of both the macroscopic properties as well as the behaviour of the ferroelectric domain population:

In  $\text{TbMn}_2\text{O}_5$  the magnitude of the polarisation can be fully controlled by a magnetic field. This behaviour is analysed with regard to distinct ferroelectric contributions and the relationship with transition-metal and rare-earth magnetic order.

In Co-doped  $\text{MnWO}_4$  both magnitude and orientation of the polarisation can be controlled by a magnetic field. Due to the invariance of the domain distribution under this rotation, the electric properties at the domain boundaries can be tuned.

$\text{Mn}_2\text{GeO}_4$  shows a remarkable cross-coupled magnetic-electric hysteresis, which is caused by the local interaction of polarisation and magnetisation domains.

The results presented in this thesis elucidate the role of electric and magnetic domains and their profound influence on the macroscopic properties and the observed cross-correlations. Since modern application often require the controlled manipulation of local properties, the profound understanding of the relevant length and time scales as shown here enable to make a step towards future technological use of multiferroic materials.

# Zusammenfassung

Starke elektronische Korrelationen ermöglichen faszinierende Effekte in Festkörpern, wie Supraleitung, gigantischen Magnetowiderstand, und magnetoelektrische Kopplungen. Diese Phänomene werden fast immer durch Symmetrie-brechende Phasenübergänge bewirkt: So ermöglicht beispielsweise die gleichzeitige Brechung von Raum- und Zeitumkehr das Auftreten von multiferroischen Zuständen, welche sich durch koexistierende magnetische und elektrische Ordnung ausweisen. Trotz des fortschreitenden Verständnisses der zugrunde liegenden Wechselwirkungen zwischen Ladungen und magnetischen Momenten wurden bisher meist nur Eigenschaften von mikroskopischen oder makroskopischen Freiheitsgraden untersucht. Hingegen existieren nur wenige Studien die das Verhalten auf mesoskopischen Längenskalen analysieren; und wenig ist bekannt über die spezifische Rolle der elektrischen und magnetischen Domänen für das Feld-anhängige Verhalten.

In der vorliegenden Arbeit werden drei Arten von magnetoelektrischen Kopplungen mit Hilfe von optischer Frequenzverdopplung untersucht. In den beispielhaft gewählten Materialien kann Stärke, Orientierung, und Vorzeichen der elektrischen Polarisierung durch ein Magnetfeld variiert werden, wobei die Symmetriempfindliche Methode es ermöglicht die entsprechenden Domänenverteilung unter hohen elektrischen und magnetischen Feldern zu studieren. Damit können Rückschlüsse zu den Wechselwirkungen auf makroskopischen bis hin zu mikroskopischen Längenskalen gezogen werden:

In  $\text{TbMn}_2\text{O}_5$  lässt sich die Stärke der Polarisierung durch ein Magnetfeld kontinuierlich ändern. Dieses Verhalten lässt sich mithilfe von optischen Messungen auf die Überlagerung verschiedener elektrischer Beiträge und insbesondere die Sensitivität der Selten-Erd-Ordnung auf angelegte Felder zurückführen.

In Co-dotiertem  $\text{MnWO}_4$  ermöglicht ein magnetisches Feld die elektrische Polarisierung kontinuierlich zu drehen. Da die Verteilung der ferroelektrischen Domänen von dieser Kopplung unbeeinflusst bleibt, kann der Effekt benutzt werden um die funktionellen Eigenschaften der lokalisierten Domänenwände zu variieren.

In  $\text{Mn}_2\text{GeO}_4$  wird das Vorzeichen der elektrischen Polarisierung durch ein Magnetfeld umgekehrt. Diese gekoppelte Hysterese lässt sich auf die starke Wechselwirkung zwischen den elektrischen und magnetischen Domänen zurückführen.

Diese Ergebnisse verdeutlichen den Einfluss von den Domänenverteilungen auf die makroskopischen Materialeigenschaften, und erhellen die Möglichkeiten von

magnetoelektrischen Kreuz-Kopplungen auch auf mesoskopischen Skalen. Da die gezielte Manipulation lokaler elektrischer und magnetischer Zustände auch in Anwendungen wie etwa der digitalen Datenspeicherung relevant ist, erlaubt das hier gewonnene Verständnis über die relevanten Längen- und Zeitskalen einen weiteren Schritt in Richtung zukünftiger technologischer Nutzung multiferroischer Materialien.